

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
7. September 2001 (07.09.2001)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 01/64786 A1

(51) Internationale Patentklassifikation⁷: C08L 45/00,
65/00, C08F 232/08, B32B 27/32, B65D 65/40

[DE/DE]; Starkeradweg 8, 65843 Sulzbach (DE). GO-
ERLITZ, Wolfram [DE/DE]; Galileistrasse 12, 65193
Wiesbaden (DE). HATKE, Wilfried [DE/DE]; Am
Waldeck 42a, 65779 Kelkheim (DE).

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP01/02012

(22) Internationales Anmeldedatum:
22. Februar 2001 (22.02.2001)

(81) Bestimmungsstaaten (*national*): AT, CA, CH, DE, DK,
ES, FI, GB, JP, LU, PT, SE, TR, US.

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(84) Bestimmungsstaaten (*regional*): europäisches Patent (AT,
BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC,
NL, PT, SE, TR).

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
100 09 646.8 1. März 2000 (01.03.2000) DE

Veröffentlicht:

— mit internationalem Recherchenbericht

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von
US): TICONA GMBH [DE/DE]; An der B 43, 65451 Kel-
sterbach (DE).

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes, und der anderen
Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on
Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe
der PCT-Gazette verwiesen.

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): BERGER, Klaus

latbg. 29.0.02

2000 / 9007

(54) Title: POLYMER MIXTURE CONTAINING AN AMORPHOUS POLYOLEFIN WHICH CONTAINS CYCLOALIPHATIC
OLEFINS

(54) Bezeichnung: POLYMERGEMISCH ENTHALTEND EIN AMORPHES POLYOLEFIN ENTHALTEND CYCLOALIPHA-
TISCHE OLEFINEN

(57) Abstract: The invention relates to a novel transparent polymer mixture with modified relaxation and contraction characteris-
tics, containing cycloolefinic polymers. The inventive polymer mixture contains at least one amorphous polyolefin and is used for
producing mono- or biaxially oriented foils, blister packs, films and mixtures with other plastics, especially polyolefins. The polymer
mixture is used in injection moulding, injection-blow moulding and blow extrusion moulding.

(57) Zusammenfassung: Die vorliegende Erfindung beschreibt eine neue transparente Polymermischung mit verändertem Relaxa-
tions- und Schrumpfverhalten enthaltend Cycloolefinpolymere. Die Polymermischung enthält mindestens ein amorphes Polyolefin.
Die Polymermischung wird zur Herstellung von mono- oder biaxial orientierten Folien, Blisterverpackungen, Filmen, Gemischen
mit anderen Kunststoffen, besonders Polyolefinen verwendet. Die Polymermischung wird beim Spritzguss, Spritzblasen und Blas-
extrusion verwendet.

BEST AVAILABLE COPY

Beschreibung

POLYMERGEMISCH ENTHALTEND EIN AMORPHES POLYOLEFIN ENTHALTEND CYCLOALIPHATISCHE OLEFINEN

Die vorliegende Erfindung betrifft eine neue transparente Polymermischung mit verändertem Relaxations- und Schrumpfverhalten enthaltend Cycloolefinpolymere.

- 5 Das Relaxationsverhalten von Polymeren beschreibt die Veränderung des Elastizitätsmoduls als Funktion von Temperatur und Frequenz. Das Relaxationsverhalten eines Cycloolefinpolymers oder bekannten Cycloolefingemisches zeigt einen steilen Abfall des Elastizitätsmoduls innerhalb eines engen Temperaturbereiches, dem sogenannten Glasumwandlungs- oder
- 10 Erweichungsbereich.

Das Schrumpfverhalten beschreibt die Längenänderung mono- oder biaxial orientierter Probekörper als Funktion von Temperatur oder Zeit.

- In Delfolie et al, Makromolecules 32, 1999, 7781 - 7789, wird die Mischbarkeit von Ethylen-Norbornen-Copolymeren untersucht. Die Grenzen der Mischbarkeit werden
- 15 mittels DSC aufgezeigt: Das Auftreten einer einzelnen Glasumwandlungstemperatur wird als Maß für Mischbarkeit angesehen, während die Unmischbarkeit sich im Auftreten zweier separierter Glasstufen äußert.

- In Utracki, Polymer Alloys and Blends-Thermodynamics and Rheology, 2nd edition, Munich, Hanser 1989, 3ff, wird allgemein der Elastizitätsmodulus als Funktion der
- 20 Temperatur für 50/50 Polymermischungen in der Nähe der Glasumwandlungstemperatur beschrieben. Für homogen mischbare Polymere wird ein steiler Abfall des Modulus bei einer mittleren Glasumwandlungstemperatur beobachtet. Für unmischbare Polymere werden zwei Sprünge im Elastizitätsmodul und somit zwei Glasumwandlungstemperaturen beobachtet, die denen der
- 25 Ausgangsstoffe entsprechen. Für teilweise mischbare Polymere werden zwei Sprünge im Elastizitätsmodul und somit zwei Glasumwandlungstemperaturen beobachtet, die von denen der Ausgangsstoffe leicht abweichen. Für unmischbare

Polymere mit feiner Dispersion unter 15 nm sog. verträgliche Polymere wird ein breites Gebiet der Glasumwandlungstemperatur mit einem leichten Abfall des Elastizitätsmodulus beobachtet

- In Hsiue und Ye, J. Appl. Pol. Sci. 37, 1989, 2803 – 2836, wird das
- 5 Schrumpfverhalten von verstreckten Polyesterfolien oberhalb der Glastemperatur beschrieben. Es wird aufgezeigt, daß das Schrumpfverhalten amorpher Polymere in diesem Bereich durch die Verschlaufung der Polymerketten bestimmt wird. Eine Erhöhung des Molekulargewichtes und eine Absenkung der Verstreckungstemperatur führen zu einem stärkeren Schrumpfen.
- 10 In US-A-5,824,398 und US-A-5,589,126 wird aufgezeigt, daß durch Zugabe eines Weichmachers zu Polyester die Temperatur des Schrumpfbeginns orientierter Folien zu tieferen Temperaturen verschoben wird.

- Ein wesentlicher Nachteil des steilen Abfalles des Elastizitätsmoduls mit der Temperatur ist, daß die Dehnung von Probekörpern nur in einem engen
- 15 Temperaturbereich möglich ist. Das ist beispielsweise relevant beim mono- oder biaxialen Verstrecken von Folien. Der steile Abfalls des Elastizitätsmoduls als Funktion der Temperatur bewirkt darüber hinaus eine schnell Änderung des Schrumpfes von verstreckten Folien mit der Temperatur. Dadurch können hergestellte Folien nur unzureichend auf ungleichmäßig geformte Probekörper
- 20 aufgeschrumpft werden. Die starke Längenänderung orientierter Probekörper mit der Temperatur übt zusammen mit einem hohen Verschlaufungsgrad der Polymerketten eine starke Schrumpfkraft auf dem Probekörper aus, was bei einer geringen Wandstärke zu einer unerwünschten Volumenänderung führen kann. Daher bestand seit langem die Bestrebung, einen Weg zu finden, um die Temperaturabhängigkeit
- 25 des Elastizitätsmoduls im Glasübergangsbereich und des Schrumpfes unter gleichzeitiger Wahrung der Transparenz zu beeinflussen.

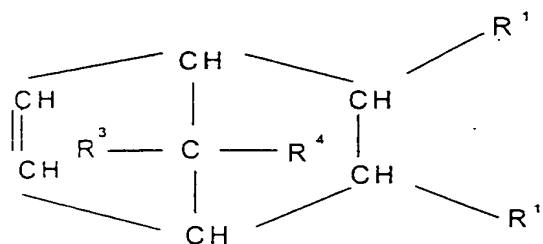
Die Aufgabe der vorliegenden Erfindung liegt darin, eine neue transparente Polymermischung, enthaltend Cycloolefinpolymere, mit verändertem Relaxations- und Schrumpfverhalten bereitzustellen.

Die Aufgabe der vorliegenden Erfindung wird gelöst durch ein Polymergemisch enthaltend mindestens ein amorphes Polyolefin. Die Zugabe eines amorphen Polyolefins bewirkt überraschend eine unerwartete Änderung des Elastizitätsmoduls und des Schrumpfverhaltens mit der Temperatur.

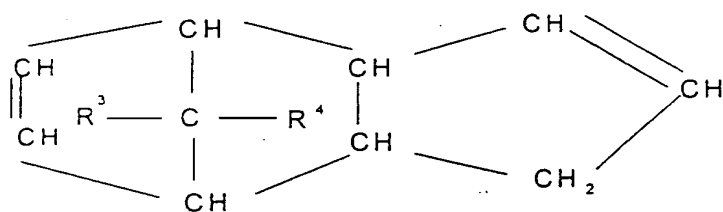
- 5 Das erfindungsgemäße Gemisch enthält bevorzugt mindestens ein Cycloolefinpolymer. Die Zugabe mindestens eines amorphen Polyolefins zum Cycloolefinpolymer bewirkt gute Ergebnisse bei der Änderung des Elastizitätsmoduls und des Schrumpfverhaltens mit der Temperatur.

- 10 Das erfindungsgemäße Gemisch enthält bevorzugt mindestens ein amorphes Cycloolefinpolymer. Die Zugabe mindestens eines amorphen Cycloolefinpolymer zu einem Cycloolefinpolymer bewirkt besonders gute Ergebnisse bei der Änderung des Elastizitätsmoduls und des Schrumpfverhaltens mit der Temperatur.

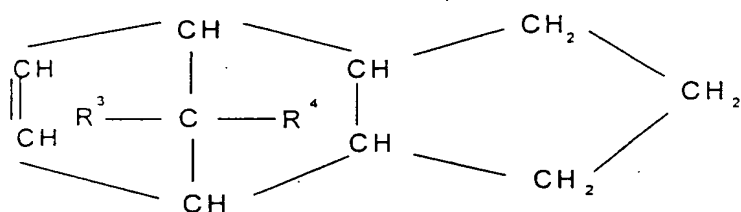
- 15 Das erfindungsgemäße Gemisch enthält mindestens ein Cycloolefinpolymer, enthaltend 0,1 Gew.-% bis 100 Gew.-%, bevorzugt 0,1 Gew.-% bis 99,9 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmasse des Cycloolefincopolymers, polymerisierte Einheiten, welche sich ableiten von mindestens einem polycyclischen Olefin der Formeln I, II, II', III, IV, V oder VI



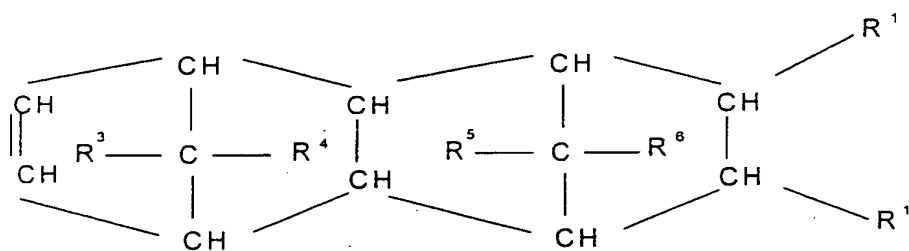
(I),



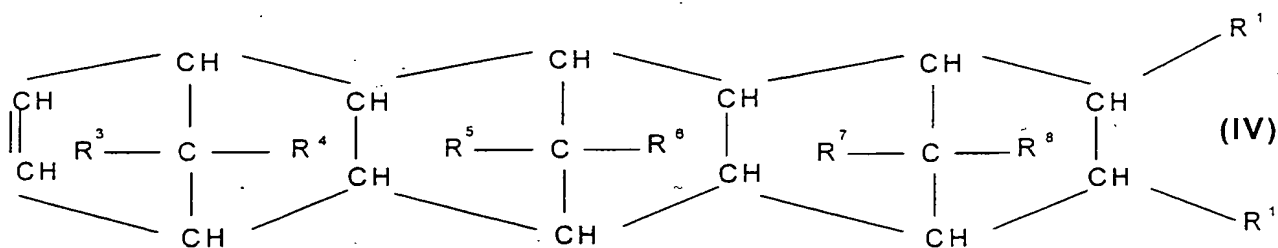
(II),



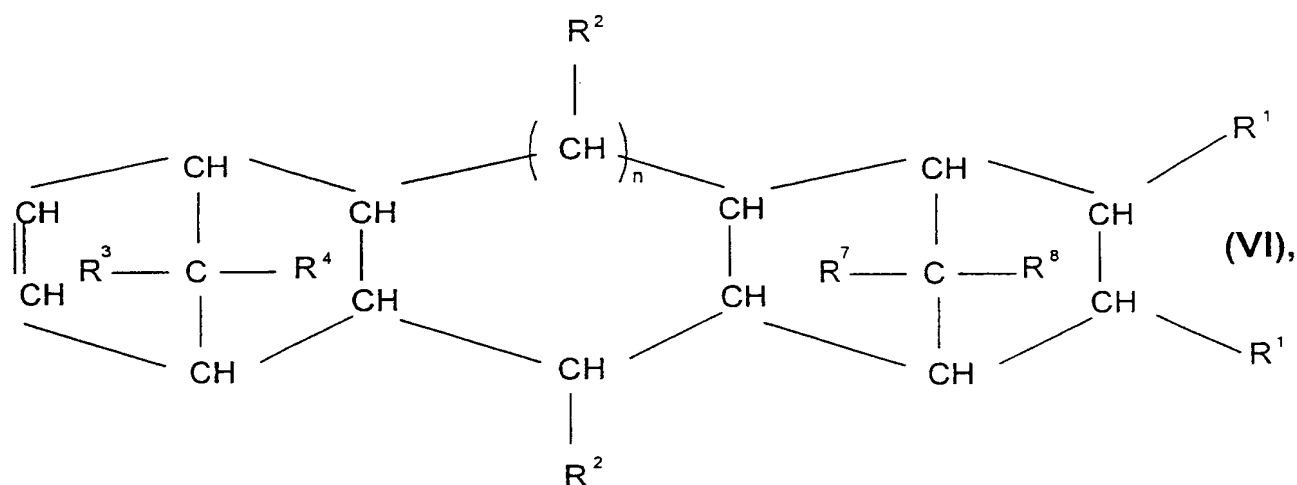
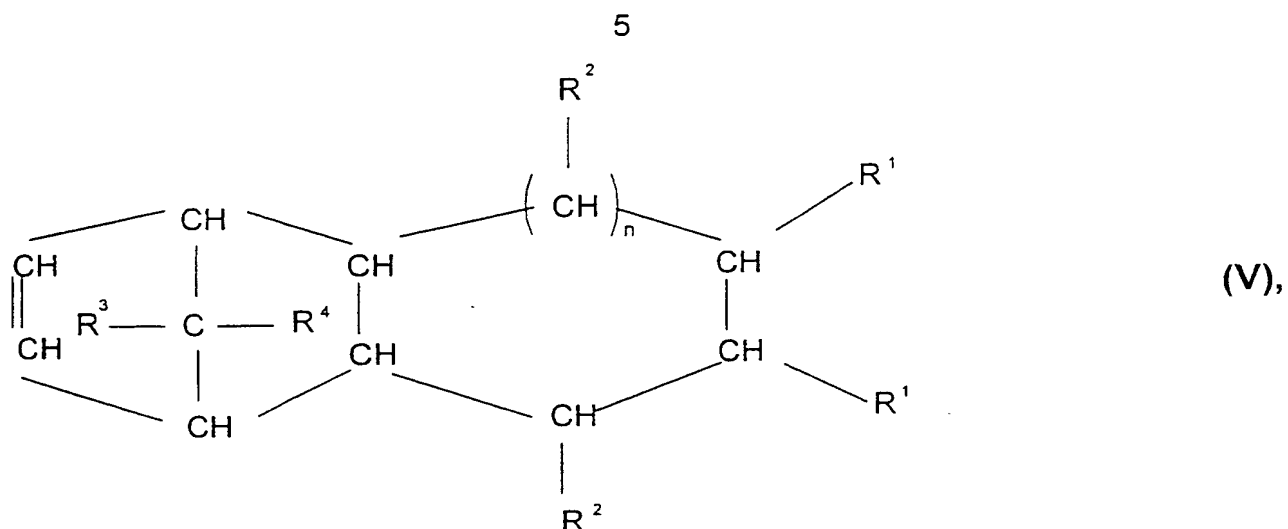
(II'),



(III),



(IV),



worin R^1 , R^2 , R^3 , R^4 , R^5 , R^6 , R^7 und R^8 gleich oder verschieden sind und ein Wasserstoffatom oder einen C_1 - C_{20} -Kohlenwasserstoffrest, wie einen linearen oder verzweigten C_1 - C_8 -Alkylrest, C_6 - C_{18} -Arylrest, C_7 - C_{20} -Alkylenarylrest, einen cyclischen oder acyclischen C_2 - C_{20} -Alkenylrest bedeuten, oder einen gesättigten, ungesättigten oder aromatischen Ring bilden, wobei gleiche Reste R^1 bis R^8 in den verschiedenen Formeln I bis VI eine unterschiedliche Bedeutung haben können, worin n Werte von 0 bis 5 annehmen kann, und enthaltend 0 bis 99,9 Gew.-%, bevorzugt 0,1 bis 99,9 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmasse des Cycloolefincopolymers, polymerisierte Einheiten, welche sich ableiten von einem oder mehreren acyclischen Olefinen der Formel VII



worin R^9 , R^{10} , R^{11} und R^{12} gleich oder verschieden sind und ein Wasserstoffatom, einen linearen, verzweigten, gesättigten oder ungesättigten C_1 - C_{20} -Kohlenwasserstoffrest wie einen C_1 - C_8 -Alkylrest oder einen C_6 - C_{18} -Arylrest bedeuten.

Außerdem können die erfindungsgemäß verwendeten Cycloolefincopolymere 0 bis 45 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmasse des Cycloolefincopolymers, polymerisierte Einheiten enthalten, welche sich ableiten von einem oder mehreren monocyclischen Olefinen der Formel VIII



10 worin m eine Zahl von 2 bis 10 ist.

Bei den cyclischen Olefinen sind ebenfalls Derivate dieser cyclischen Olefine mit polaren Gruppen, wie Halogen-, Hydroxyl-, Ester-, Alkoxy-, Carboxy-, Cyano-, Amido-, Imido- oder Silylgruppen, eingeschlossen.

15 Bevorzugt im Sinne der Erfindung sind Cycloolefincopolymere, die polymerisierte Einheiten enthalten, welche sich ableiten von polycyclischen Olefinen der Formeln I oder III, und polymerisierte Einheiten, welche sich ableiten von acyclischen Olefinen der Formel VII.

Besonders bevorzugt sind Cycloolefincopolymere, die polymerisierte Einheiten enthalten, welche sich ableiten von Olefinen mit Norbornengrundstruktur, ganz

besonders bevorzugt von Norbornen und Tetracyclododecen und gegebenenfalls Vinylnorbornen oder Norbornadien.

Besonders bevorzugt sind auch Cycloolefincopolymere, die polymerisierte Einheiten enthalten, welche sich ableiten von acyclischen Olefinen mit endständigen

- 5 Doppelbindungen wie α -Olefinen mit 2 bis 20 C-Atomen, ganz besonders bevorzugt Ethylen oder Propylen. Außerordentlich bevorzugt sind Norbornen/ Ethylen- und Tetracyclododecen/ Ethylen-Copolymere.

Bei den Terpolymeren sind besonders bevorzugt Norbornen/Vinylnorbornen/ Ethylen-, Norbornen/Norbornadien/Ethylen-, Tetracyclododecen/Vinylnorbornen/ Ethylen-,

- 10 Tetracyclododecen/Vinyltetracyclododecen/Ethylen-Terpolymere oder Norbornen/Dicyclopentadien/Ethylen. Der Anteil der polymerisierten Einheiten, die sich ableiten von einem Polyen, bevorzugt Vinylnorbornen oder Norbornadien, liegt bei 0,1 bis 50 mol-%, vorzugsweise bei 0,1 bis 20 mol-%, der Anteil des acyclischen Monoolefins der Formel VII beträgt 0 bis 99,9 mol-%, bevorzugt 5 bis 80 mol-%,
- 15 bezogen auf die Gesamtzusammensetzung des Cycloolefinpolymers. In den beschriebenen Terpolymeren liegt der Anteil des polycyclischen Monoolefins bei 0,1 bis 99,9 mol-%, bevorzugt 3 bis 75 mol-%, bezogen auf die Gesamtzusammensetzung des Cycloolefinpolymers.

Weitere geeignete Polymere werden in EP-A-317262 beschrieben. Hydrierte

- 20 Polymere und Copolymere, wie von Styrol oder Dicyclopentadien und anderen amorphen Polyolefinen sind ausdrücklich ebenfalls geeignet.

Abmischungen dieser Polymere mit typischen Kunststoffadditiven wie Antioxidantien, Metalldesaktivatoren, Lichtschutzmitteln, Weichmachern, Gleitmitteln, Verarbeitungshilfsmitteln, Antistatika, Optische Aufheller, Biostabilisatoren

- 25 Brandschutzmittel, Pigmente, Farbstoffe sowie Füll- und Verstärkungsmittel (siehe auch Gächter, Müller, Plastics Additive Handbook, 4th edition, 1993, München, Hanser) sind ausdrücklich ebenfalls geeignet.

Die erfindungsgemäß verwendeten Cycloolefincopolymere können hergestellt werden bei Temperaturen von -78 bis 200 °C und einem Druck von 0,01 bis 200 bar,

in Gegenwart eines oder mehrerer Katalysatorsysteme, welche mindestens eine Übergangsmetallverbindung und gegebenenfalls einen Cokatalysator und gegebenenfalls ein Trägermaterial enthalten. Als Übergangsmetallverbindungen eignen sich Metallocene, insbesondere stereorigide Metallocene. Beispiele für Katalysatorsysteme, welche für die Herstellung der erfindungsgemäßen Cycloolefincopolymere geeignet sind, sind beschrieben in US-A-5,008,356, EP-A-0 407 870, EP-A-0 485 893 und EP-A-0 503 422. Auf diese Referenzen wird hiermit ausdrücklich Bezug genommen. Die Offenbarung dieser Referenzen ist somit Bestandteil der vorliegenden Patentanmeldung.

- 10 Beispiele für eingesetzte Übergangsmetallverbindungen sind:
rac-Dimethylsilyl-bis-(1-indenyl)-zirkondichlorid,
rac-Dimethylgermyl-bis-(1-indenyl)-zirkondichlorid,
rac-Phenylmethylsilyl-bis-(1-indenyl)-zirkondichlorid,
rac-Phenylvinylsilyl-bis-(1-indenyl)-zirkondichlorid,
15 1-Silacyclobutyl-bis-(1-indenyl)-zirkondichlorid,
rac-Diphenylsilyl-bis-(1-indenyl)-hafniumdichlorid,
rac-Phenylmethylsilyl-bis-(1-indenyl)-hafniumdichlorid,
rac-Diphenylsilyl-bis-(1-indenyl)-zirkondichlorid,
rac-Ethylen-1,2-bis-(1-indenyl)-zirkondichlorid,
20 Dimethylsilyl-(9-fluorenyl)-(cyclopentadienyl)-zirkondichlorid,
Diphenylsilyl-(9-fluorenyl)-(cyclopentadienyl)-zirkondichlorid,
Bis(1-indenyl)-zirkondichlorid,
Diphenylmethylen-(9-fluorenyl)-cyclopentadienylzirkondichlorid,
Isopropylen-(9-fluorenyl)-cyclopentadienyl-zirkondichlorid,
25 rac-Isopropyliden-bis-(1-indenyl)zirkondichlorid,
Phenylmethylen-(9-fluorenyl)-cyclopentadienyl-zirkondichlorid,
Isopropylen-(9-fluorenyl)-(1-(3-isopropyl)cyclopentadienyl)-zirkondichlorid,
Isopropylen-(9-fluorenyl)(1-(3-methyl)cyclopentadienyl)-zirkondichlorid,
Diphenylmethylen-(9-fluorenyl)(1-(3-methyl)cyclopentadienyl)-zirkondichlorid,
30 Methylphenylmethylen-(9-fluorenyl)(1-(3-methyl)cyclopentadienyl)-zirkondichlorid,
Dimethylsilyl-(9-fluorenyl)(1-(3-methyl)-cyclopentadienyl)-zirkondichlorid,

Diphenylsilyl-(9-fluorenyl)(1-(3-methyl)cyclopentadienyl)-zirkondichlorid,

- Diphenylmethylen-(9-fluorenyl)(1-(3-tert.-butyl)cyclopentadienyl)-zirkondichlorid,
Isopropylen-(9-fluorenyl)(1-(3-tert.-butyl)cyclopentadienyl)-zirkondichlorid,
Isopropylen-(cyclopentadienyl)-(1-indenyl)-zirkondichlorid,
Diphenylcarbyl-(cyclopentadienyl)-(1-indenyl)-zirkondichlorid,
5 Dimethylsilyl-(cyclopentadienyl)-(1-indenyl)-zirkondichlorid,
Isopropylen-(methylcyclopentadienyl)-(1-indenyl)-zirkondichlorid, 4-(η^5 -
cyclopentadienyl)-4,7,7-trimethyl-(η^5 -4,5,6,7-tetrahydroindenyl)-zirkondichlorid,
[4-(η^5 -cyclopentadienyl)-4,7,7-triphenyl-(η^5 -4,5,6,7-
tetrahydroindenyl)]zirkondichlorid,
10 [4-(η^5 -cyclopentadienyl)-4,7-dimethyl-7-phenyl-(η^5 -4,5,6,7-
tetrahydroindenyl)]zirkondichlorid,
[4-(η^5 -3'-tert.-butylcyclopentadienyl)-4,7,7-triphenyl-(η^5 -4,5,6,7-
tetrahydroindenyl)]zirkondichlorid,
[4-(η^5 -3'-tert.-butylcyclopentadienyl)-4,7-dimethyl-7-phenyl-(η^5 -4,5,6,7-
15 tetrahydroindenyl)]zirkondichlorid,
[4-(η^5 -3'-methylcyclopentadienyl)-4,7,7-trimethyl-(η^5 -4,5,6,7-
tetrahydroindenyl)]zirkondichlorid,
[4-(η^5 -3'-methylcyclopentadienyl)-4,7,7-triphenyl-(η^5 -4,5,6,7-
tetrahydroindenyl)]zirkondichlorid,
20 [4-(η^5 -3'-methylcyclopentadienyl)-4,7-dimethyl-7-phenyl-(η^5 -4,5,6,7-
tetrahydroindenyl)]zirkondichlorid,
[4-(η^5 -3'-isopropylcyclopentadienyl)-4,7,7-trimethyl-(η^5 -4,5,6,7-
tetrahydroindenyl)]zirkondichlorid,
[4-(η^5 -3'-isopropylcyclopentadienyl)-4,7,7-triphenyl-(η^5 -4,5,6,7-
25 tetrahydroindenyl)]zirkondichlorid,
[4-(η^5 -3'-isopropylcyclopentadienyl)-4,7-dimethyl-7-phenyl-(η^5 -4,5,6,7-
tetrahydroindenyl)]zirkondichlorid,
[4-(η^5 -cyclopentadienyl)(η^5 -4,5-tetrahydropentalen)]zirkondichlorid,
[4-(η^5 -cyclopentadienyl)-4-methyl-(η^5 -4,5-tetrahydropentalen)]zirkondichlorid,
30 [4-(η^5 -cyclopentadienyl)-4-phenyl-(η^5 -4,5-tetrahydropentalen)]zirkondichlorid,
[4-(η^5 -cyclopentadienyl)-4-phenyl-(η^5 -4,5-tetrahydropentalen)]zirkondichlorid,
[4-(η^5 -3'-methyl-cyclopentadienyl)(η^5 -4,5-tetrahydropentalen)]zirkondichlorid,

[4-(η^5 -3'-isopropylcyclopentadienyl)(η^5 -4,5-tetrahydropentalen)]zirkondichlorid,

[4-(η^5 -3'-benzyl-cyclopentadienyl)(η^5 -4,5-tetrahydropentalen)]zirkondichlorid,

[2,2,4Trimethyl-4-(η^5 -cyclopentadienyl)-(η^5 -4,5-tetrahydropentalen)]-

zirkoniumdichlorid,

- 5 [2,2,4Trimethyl-4-(η^5 -(3,4-Di-isopropyl)cyclopentadienyl)-(η^5 -4,5-tetrahydropentalen)]-zirkoniumdichlorid.

Die Herstellung der Cycloolefincopolymere kann auch auf anderen, nachfolgend kurz skizzierten Wegen erfolgen: Katalysatorsysteme basierend auf Mischkatalysatoren aus Titansalzen und Aluminiumorganylen werden in DD-A-109 224 und DD-A-237
10 070 beschrieben. EP-A-0 156 464 beschreibt die Herstellung mit Katalysatoren auf Vanadiumbasis.

Die Cycloolefincopolymere können auch durch ringöffnende Polymerisation mindestens eines der Monomere mit den Formeln I bis VI und anschließender Hydrierung der erhaltenen Produkte.

- 15 Die Polymerisation kann auch mehrstufig erfolgen, wobei auch Blockcopolymere entstehen können (DE-A-42 05 416).

- Cycloolefincopolymere sind bevorzugt amorphe, transparente Werkstoffe. Die Wärmeformbeständigkeiten der Cycloolefincopolymere lassen sich in einem weiten Bereich einstellen. Als Anhaltspunkt für die Wärmeformbeständigkeit, wie sie nach
20 ISO 75 Teil 1 und Teil 2 an Spritzgußformkörpern bestimmt werden kann, läßt sich für Cycloolefincopolymere die Glasübergangstemperatur heranziehen gemessen nach DIN EN ISO 11357-1 mit Hilfe einer DSC. Die beschriebenen Cycloolefincopolymere weisen Glasübergangstemperaturen zwischen -50 und 250 °C auf. Bevorzugt sind Glasübergangstemperaturen zwischen 0 und 220 °C,
25 besonders bevorzugt sind Glasübergangstemperaturen zwischen 40 und 200 °C.

Die mittlere Molmasse der Cycloolefincopolymere läßt sich durch Wasserstoff-Dosierung, Variation der Katalysatorkonzentration oder Variation der Temperatur in

bekannter Weise steuern. Die in den erfindungsgemäßen mikrostrukturierten Bauteilen enthaltenen Cycloolefinopolymere weisen massenmittlere Molmassen M_w zwischen 1.000 und 10.000.000 g/mol auf. Bevorzugt sind massenmittlere Molmassen M_w zwischen 5.000 und 5.000.000 g/mol, besonders bevorzugt sind massenmittlere Molmassen M_w zwischen 5.000 und 1.200.000 g/mol. Diese mit Hilfe der Gelpermeationschromatographie (GPC) in Chloroform bei 35°C mit Hilfe eines RI Detektors bestimmten Molmassen sind relativ und beziehen sich auf eine Eichung mit engverteilten Polystyrolstandards.

Die hier beschriebenen Cycloolefinopolymere weisen gemäß DIN 53 728 Viskositätszahlen zwischen 5 und 5.000 ml/g auf. Bevorzugt sind Viskositätszahlen zwischen 5 und 2000 ml/g, besonders bevorzugt sind Viskositätszahlen zwischen 5 und 1000 ml/g.

Die optischen Eigenschaften der Polymermischungen wurden an 1 mm dicken Preßplatten mit dem Auge qualitativ beurteilt.

Die erfindungsgemäßen, transparente Polymermischung, enthaltend Cycloolefinopolymere, mit verändertem Relaxations- und Schrumpfverhalten können besonders für folgende Produkte eingesetzt werden. Mono- oder biaxial orientierte Folien mit geänderten Schrumpfverhalten. Produkte, bei denen durch erfindungsgemäßen Abmischungen ein zu den Ausgangsprodukten geänderte Wärmeformbeständigkeit erreicht wurde. Blisterverpackungen, bei denen durch die erfindungsgemäßen Abmischungen ein verändertes Thermoformbarkeit erreicht wurde. Mischungen mit anderen Kunststoffen, besonders Polyolefine bei denen durch die erfindungsgemäßen Abmischungen ein verändertes Relaxationsverhalten, Schrumpfverhalten oder Wärmeformbeständigkeit erzielt wurde. Durch Mono- oder biaxiale orientierte Folien, bei denen durch die erfindungsgemäßen Abmischungen ein breites Arbeitsfenster beim Verstrecken ermöglicht wird. Durch Spritzblasen hergestellte Probekörper wie Fläschchen bei denen durch die erfindungsgemäße Abmischungen ein breites Arbeitsfenster beim Aufblasen ermöglicht wird. Durch

Blasextrusion hergestellte Filme, bei denen durch die erfindungsgemäße Abmischungen ein breites Arbeitsfenster ermöglicht wird.

Die Erfindung wird nun anhand von Beispielen und Diagrammen näher erklärt.

Beispiel 1

- 5 500 g eines Norbornen-Ethylen Copolymer Granulates mit einer Glasstemperatur von 69 °C, einer VZ von 90 ml/g und $M_w = 120000$ g/mol (Handelsname Topas® 8006, Ticona GmbH, Frankfurt) wurden mit 500 g eines Norbornen-Ethylen Copolymer Granulates mit einer Glasstemperatur von 145 °C, einer VZ von 65 ml/g und $M_w = 70000$ g/mol (Handelsname Topas® 6013, Ticona GmbH, Frankfurt) auf einem
- 10 Rollstand homogenisiert. Das homogenisierte Gemisch wurde auf eine Spritzgußmaschine gegeben und bei einer Schmelzetemperatur von 250 °C Probekörper hergestellt. Die Probekörper waren transparent.

- An den Probekörpern wurden Glasstemperaturen bestimmt gemessen nach DIN EN ISO 11357-1 mit Hilfe einer DSC (TAInst 2920) bei einer Heizrate von 20 K/min in der
- 15 zweiten Heizkurve. Die Glasstemperatur (T_g) betrug 87 °C und der Temperaturunterschied zwischen Beginn und Mittelpunkt (T_g -Breite) 8,3 °C.

- Das Elastizitätsmodul und Tang Delta als Funktion der Temperatur wurden mit einem Torsionspendel bei einer Frequenz von 5 Hz und einer Heizrate von 5/min an Probekörpern der Abmessungen 50*10*1 mm bestimmt. Das Maximum von Tang
- 20 Delta (tang d max) wurde bei 97 °C beobachtet.

- Aus den Probekörpern wurden mittels einer Presse Folien mit einer Dicke von 1 mm hergestellt. Daraus wurden Proben von 20 mm 20 mm zugeschnitten. Diese Folien wurden mittels eines Zug-Dehnungs Meßgeräts (Instron) mit einer
- 25 Zuggeschwindigkeit von 500 mm/min bei 125 °C auf die fünffache Länge gedehnt und unter Zugspannung abgekühlt. Anschließend wurde die Längenänderung dieser verstreckten Folien als Funktion der Temperatur bestimmt. Bis zu einer

Temperaturen unter 90°C wurden die verstreckten Folien für 30 s im Wasserbad gelagert, oberhalb von 90 °C erfolgte die Lagerung für 180 s im

Umlufttrockenschrank auf Sand. Der Schrumpf ist die Längenänderung vor und nach der Warmlagerung geteilt durch die Ausgangslänge.

In der folgenden Tabelle sind weitere Beispiele und Vergleichsbeispiele zusammengefaßt:

	Bsp.2	V-Bsp.1	V-Bsp.2	V-Bsp.3	V-Bsp 4
Komponente 1	8006	8006	8006	8006	8006
Anteil / %	75	100	50	75	75
Komponente 2	6013	-	Zeonor 1060	Kraton G 1560	Topas TM
Anteil / %	25	0	50	25	25
Herstellung	Spritzguß	Spritzguß	Spritzguß	Extrusion	Extrusion
Transparenz	transparent	transparent	trüb	opak	transparent
Tg / °C	80	69	70/102	68	67
Tg-Breite / °C	6,8	4,7	5,9	6,3	7,4
Tan d max / °C	86	73	70/102	71	71
Verstreck T / °C	110	90	Nicht möglich	90	90

- 5 Zeonor 1060 ist ein amorphes Cycloolefinpolymer von Nippon Zeon Co. Ltd. (Japan) mit einer Glasumwandlungstemperatur von 106 °C.

Kraton G 1650 ist ein thermoplastisches lineares S-E/B-S Elastomer der Deutsche Shell Chemie GmbH, Eschborn.

Topas TM ist ein Norbornen-Ethylen Copolymer mit einer Glasstemperatur von 65 °C, einer VZ von 15 ml/g und $M_w = 10000$ g/mol der Ticona GmbH, Frankfurt.

- 5 Die vorliegende Erfindung wird anhand der Figuren 1 und 2 näher erläutert. Figur 1 zeigt die Elastizitätsmoduli der Beispiele und Vergleichsbeispiele als Funktion der Temperatur.

Figur 2 zeigt den Schrumpf der Beispiele und Vergleichsbeispiele als Funktion der Temperatur.

- 10 Beispiele 1 und 2 zeigen das gewünschte veränderte Relaxations- und Schrumpfverhalten unter Wahrung der Transparenz.

Vergleichsbeispiel 1 zeigt das bekannte Relaxations- und Schrumpfverhalten amorpher Polyolefine.

- 15 Vergleichsbeispiel 2 ist ein trübes Produkt, welches zwei separate Glasumwandlungstemperaturen aufweist. Die beiden Stoffe sind also nicht homogen mischbar. Ein Verstrecken war bei keiner Temperatur möglich.

Vergleichsbeispiel 3 ist eine opake Polymermischung, welche das bekannte Relaxations- und Schrumpfverhalten amorpher Polyolefine zeigt.

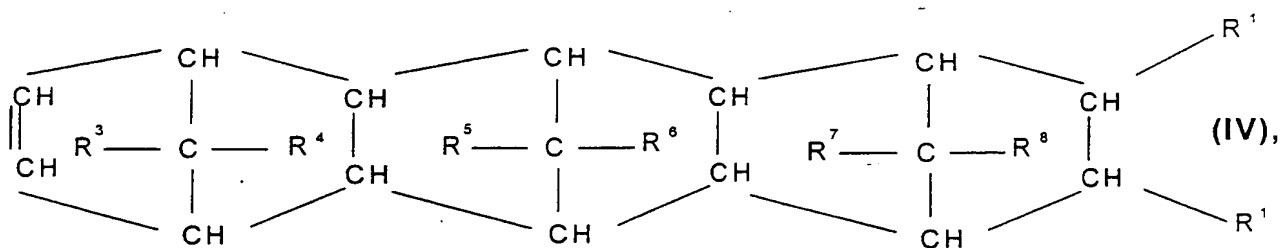
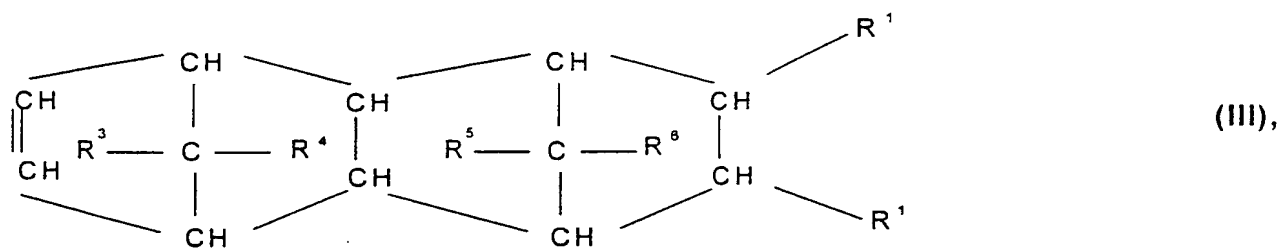
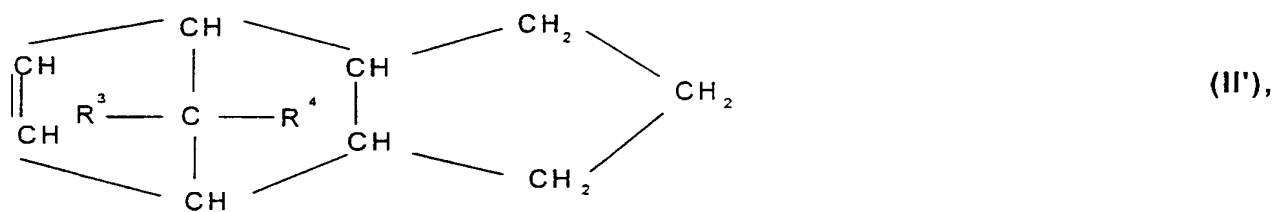
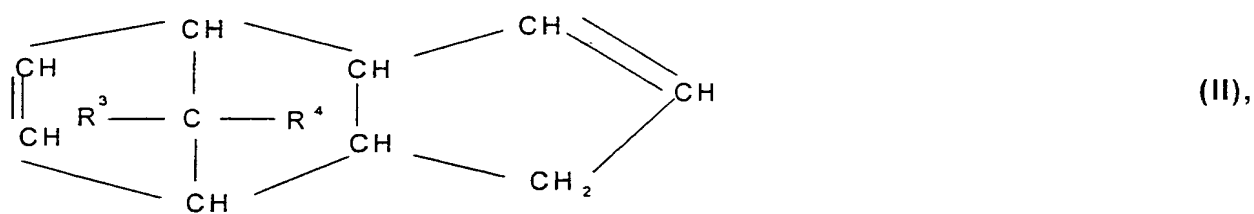
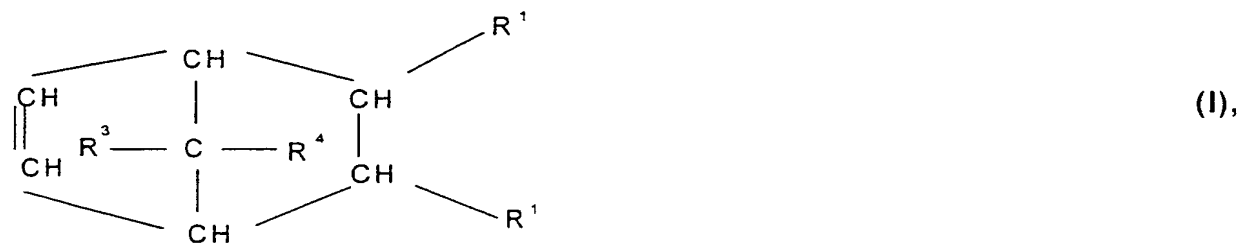
- 20 Vergleichsbeispiel 4 ist eine transparente Mischung amorpher Polyolefine, welche das bekannte Relaxations- und Schrumpfverhalten amorpher Polyolefine zeigt.

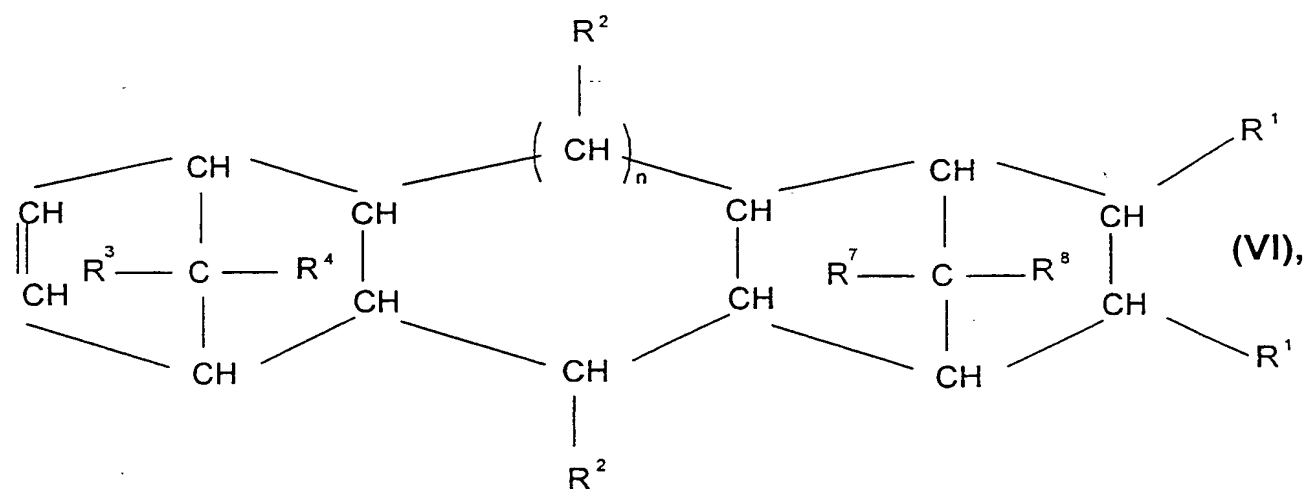
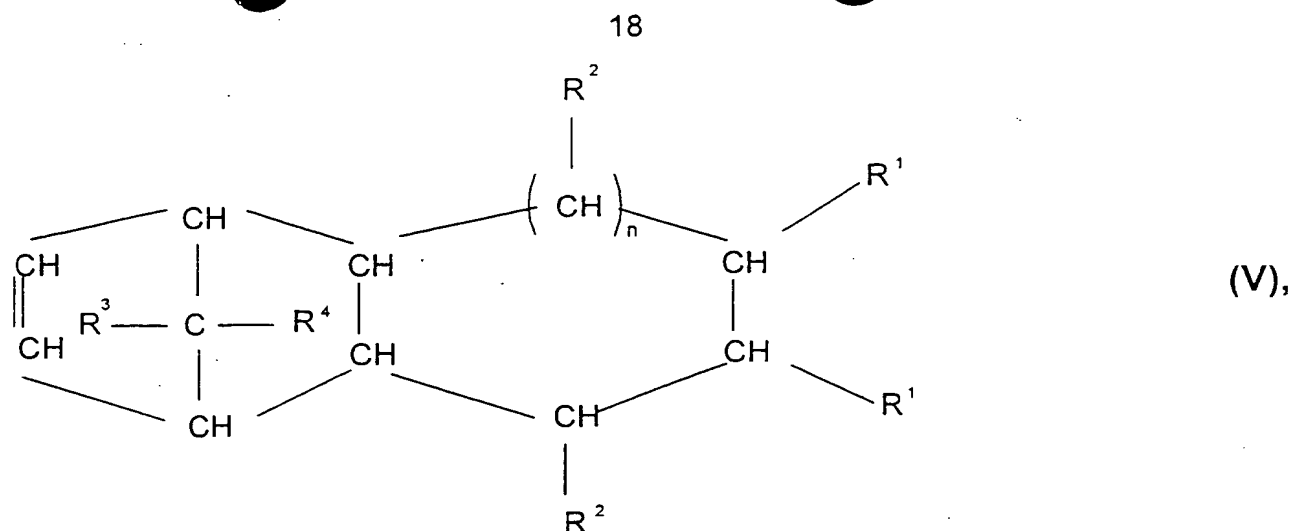
- Weiterhin können Weichmacher, wie Phthalsäureester, Phosphorsäureester, Ester der Adipin-, Azelanin- und Sebacinsäure, Fettsäureester, Epoxidierte Fettsäureester, Zitronensäureester, nieermolekulare Polyester, und Chlorierte Kohlenwasserstoffe, zugesetzt werden um die Glasumwandlungstemperatur und somit den Abfall des
- 25 Elastizitätsmoduls und den Schrumpfbeginn zu tieferen Temperaturen zu verschieben. Ausdrücklich besonders geeignet sind hochsiedende medizinischen

Weißöle wie Ondina 9xx (Deutsche Shell), Cobersol (Cölner Benzin Raffinerie) und Enerpar (BP Schmierstoffe), welche selbst eine geringe Eigenfärbung aufweisen und mit amorphen Polyolefinen transparente, farblose Mischungen ergeben.

Patentansprüche

1. Polymergemisch enthaltend mindestens ein amorphes Polyolefin.
2. Polymergemisch nach Anspruch 1, enthaltend mindestens ein Cycloolefinpolymer.
- 5 3. Polymergemisch nach Anspruch 1 oder 2, mindestens ein amorphes Cycloolefinpolymer.
4. Polymergemisch nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 3, enthaltend mindestens ein Cycloolefinpolymer, enthaltend 0,1 bis 100 Gew.-%, bevorzugt 0,1 bis 99,9 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmasse des
10 Cycloolefincopolymers, polymerisierte Einheiten, welche sich ableiten von mindestens einem polycyclischen Olefin der Formeln I, II, II', III, IV, V oder VI





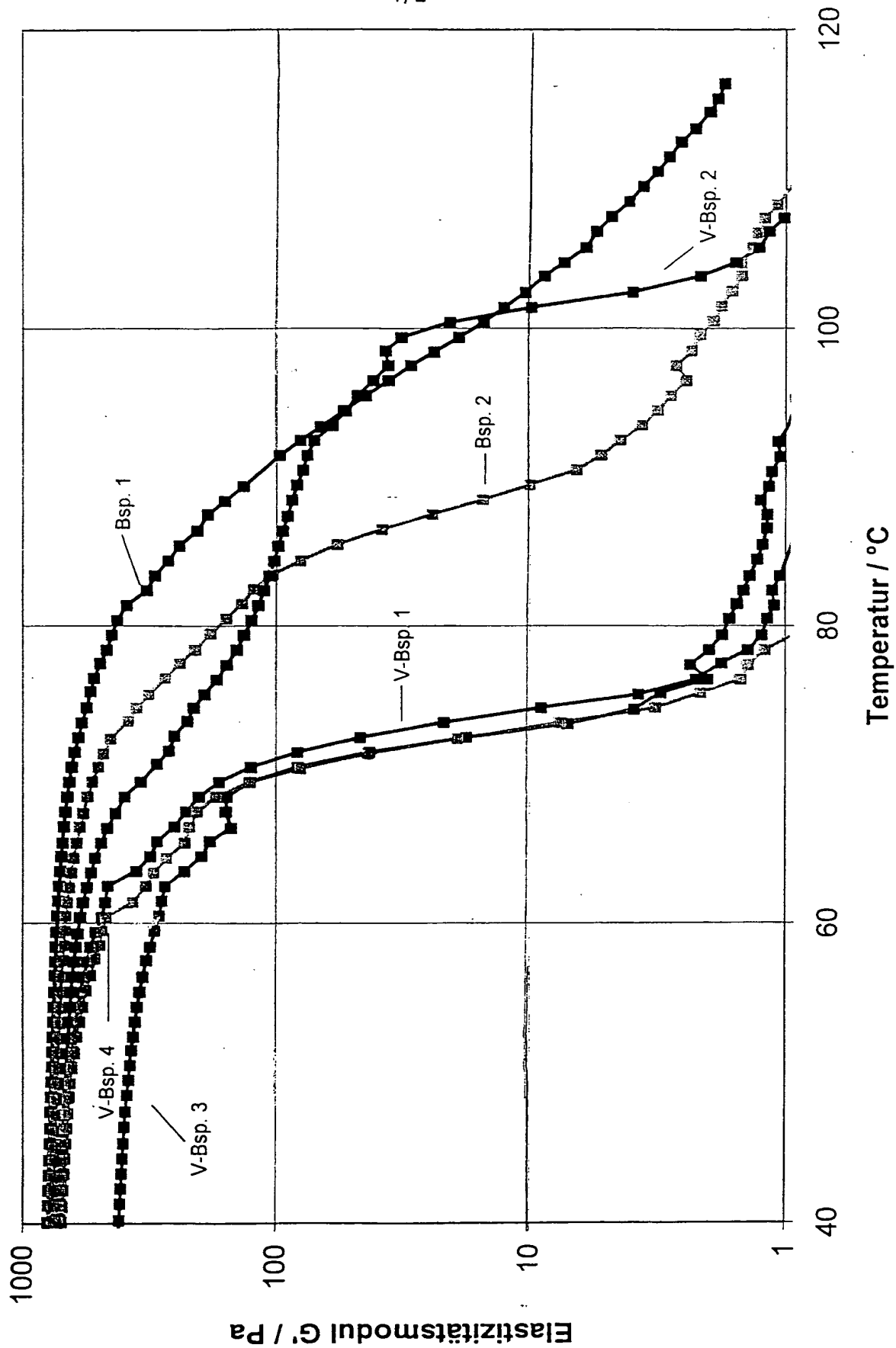
worin R^1 , R^2 , R^3 , R^4 , R^5 , R^6 , R^7 und R^8 gleich oder verschieden sind und ein Wasserstoffatom oder einen C_1 - C_{20} -Kohlenwasserstoffrest, wie einen linearen oder verzweigten C_1 - C_8 -Alkylrest, C_6 - C_{18} -Arylrest, C_7 - C_{20} -Alkylenarylrest, einen cyclischen oder acyclischen C_2 - C_{20} -Alkenylrest bedeuten, oder einen gesättigten, ungesättigten oder aromatischen Ring bilden, wobei gleiche Reste R^1 bis R^8 in den verschiedenen Formeln I bis VI eine unterschiedliche Bedeutung haben können, worin n Werte von 0 bis 5 annehmen kann, und enthaltend 0 bis 99,9 Gew.-%, bevorzugt 0,1 bis 99,9 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmasse des Cycloolefincopolymers, polymerisierte Einheiten, welche sich ableiten von einem oder mehreren acyclischen Olefinen der Formel VII



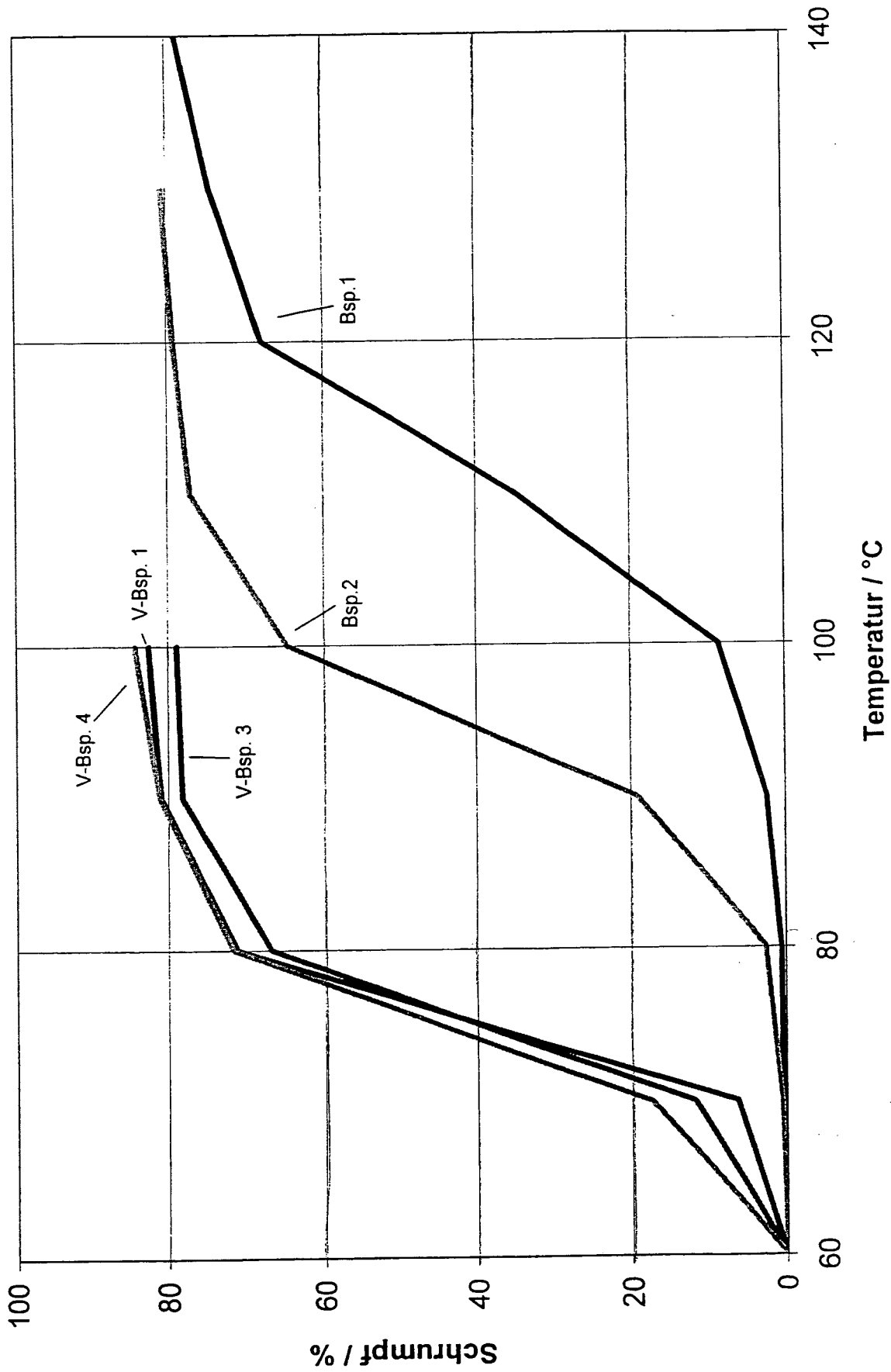
5 worin R^9 , R^{10} , R^{11} und R^{12} gleich oder verschieden sind und ein Wasserstoffatom, einen linearen, verzweigten, gesättigten oder ungesättigten C_1 - C_{20} -Kohlenwasserstoffrest wie einen C_1 - C_8 -Alkylrest oder einen C_6 - C_{18} -Arylrest bedeuten.

5. Verwendung eines Polymergemischs nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 4 zur Herstellung von mono- oder biaxial orientierten Folien, Blisterverpackungen, Filmen, Gemischen mit anderen Kunststoffen, besonders Polyolefinen.
- 10 6. Verwendung eines Polymergemischs nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 4 beim Spritzguß, Spritzblasen und Blasextrusion.

Figur 1



Figur 2



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No.

PCT/EP 01/02012

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 C08L45/00 C08L65/00 C08F232/08 B32B27/32 B65D65/40

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 C08L C08F B32B B65D

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, PAJ, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	DE 196 33 641 A (HOECHST AG) 26 February 1998 (1998-02-26) the whole document ---	1-6
X	WO 96 37528 A (GOODRICH CO B F) 28 November 1996 (1996-11-28) page 3-5 -page 24-25; examples 1-8,24,25,34,36,37 ---	1-4
X	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 015, no. 293 (C-0853), 25 July 1991 (1991-07-25) & JP 03 106962 A (JAPAN SYNTHETIC RUBBER CO LTD), 7 May 1991 (1991-05-07) abstract --- -/--	1-4,6



Further documents are listed in the continuation of box C.



Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents:

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- *T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- *X* document of particular relevance: the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- *Y* document of particular relevance: the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- *G* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

3 May 2001

Date of mailing of the international search report

17/05/2001

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040. Tx. 31 651 epo nl.
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Balmer, J-P

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No.

PCT/EP 01/02012

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 017, no. 361 (C-1080), 8 July 1993 (1993-07-08) & JP 05 051512 A (MITSUI PETROCHEM IND LTD), 2 March 1993 (1993-03-02) abstract ---	1-4,6
X	EP 0 964 005 A (BAYER AG ; TEIJIN LTD (JP)) 15 December 1999 (1999-12-15) the whole document ---	1-4,6
X	EP 0 744 285 A (GRACE W R & CO) 27 November 1996 (1996-11-27) the whole document ---	1,5,6
X	EP 0 816 068 A (INTERTAPE POLYMER GROUP) 7 January 1998 (1998-01-07) the whole document ---	1,5
X	US 6 027 677 A (OSTAPCHENKO GEORGE JOSEPH ET AL) 22 February 2000 (2000-02-22) the whole document ---	1,5
A	EP 0 485 893 A (HOECHST AG) 20 May 1992 (1992-05-20) cited in the application the whole document -----	1-4

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 01/02012

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
DE 19633641 A	26-02-1998	CN 1227575 A WO 9807768 A EP 0920465 A JP 2000516646 T	01-09-1999 26-02-1998 09-06-1999 12-12-2000
WO 9637528 A	28-11-1996	AU 5855196 A CA 2222017 A EP 0828769 A JP 11505876 T	11-12-1996 28-11-1996 18-03-1998 25-05-1999
JP 03106962 A	07-05-1991	NONE	
JP 05051512 A	02-03-1993	NONE	
EP 0964005 A	15-12-1999	JP 2000006181 A JP 2000063425 A	11-01-2000 29-02-2000
EP 0744285 A	27-11-1996	US 5914164 A AT 187685 T CA 2177241 A DE 69513952 D DE 69513952 T	22-06-1999 15-01-2000 25-11-1996 20-01-2000 20-07-2000
EP 0816068 A	07-01-1998	CA 2207673 A	25-12-1997
US 6027677 A	22-02-2000	US 5252642 A US 5216050 A AU 8616991 A CA 2090977 A DE 69114140 D DE 69114140 T EP 0548225 A IE 913194 A JP 6500818 T MX 9101007 A WO 9204412 A AU 8660191 A BR 9106821 A CA 2091185 A CN 1061421 A EP 0548284 A FI 930992 A JP 6504799 T WO 9204413 A US 6025458 A US 5767222 A US 5444113 A US 5556895 A US 5801223 A US 5760118 A US 5834582 A US 5502158 A MX 9100986 A AT 177134 T AU 634723 B BR 8907604 A DE 68928938 D DE 68928938 T	12-10-1993 01-06-1993 30-03-1992 12-03-1992 30-11-1995 30-05-1996 30-06-1993 11-03-1992 27-01-1994 04-05-1992 19-03-1992 30-03-1992 13-07-1993 07-03-1992 27-05-1992 30-06-1993 05-03-1993 02-06-1994 19-03-1992 15-02-2000 16-06-1998 22-08-1995 17-09-1996 01-09-1998 02-06-1998 10-11-1998 26-03-1996 04-05-1992 15-03-1999 04-03-1993 30-07-1991 08-04-1999 30-09-1999

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 01/02012

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 6027677 A		DK 50391 A	20-03-1991
		EP 0428620 A	29-05-1991
		HU 64576 A	28-01-1994
		NO 910471 A	08-04-1991
		WO 9001521 A	22-02-1990
		AU 4223889 A	05-03-1990
		CA 1339026 A	25-03-1997
		CN 1050203 A, B	27-03-1991
		CZ 8904777 A	13-01-1993
		ES 2017562 A	16-02-1991
		JP 2725870 B	11-03-1998
		JP 4504731 T	20-08-1992
		NZ 230246 A	28-10-1992
		US 5180765 A	19-01-1993
EP 0485893 A	20-05-1992	AT 165372 T	15-05-1998
		AU 641291 B	16-09-1993
		AU 8777791 A	21-05-1992
		CA 2055397 A	15-05-1992
		CS 9103442 A	16-09-1992
		DE 59108971 D	28-05-1998
		ES 2117632 T	16-08-1998
		HU 59429 A	28-05-1992
		JP 4268312 A	24-09-1992
		KR 230915 B	15-11-1999
		NO 914439 A	15-05-1992
		US 5371158 A	06-12-1994
		ZA 9108990 A	29-07-1992

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 01/02012

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES

IPK 7 C08L45/00 C08L65/00 C08F232/08 B32B27/32 B65D65/40

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchneter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 7 C08L C08F B32B B65D

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, PAJ, WPI Data

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Beitr. Anspruch Nr.
X	DE 196 33 641 A (HÖECHST AG) 26. Februar 1998 (1998-02-26) das ganze Dokument	1-6
X	WO 96 37528 A (GOODRICH CO B F) 28. November 1996 (1996-11-28) Seite 3-5 -Seite 24-25; Beispiele 1-8,24,25,34,36,37	1-4
X	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 015, no. 293 (C-0853), 25. Juli 1991 (1991-07-25) & JP 03 106962 A (JAPAN SYNTHETIC RUBBER CO LTD), 7. Mai 1991 (1991-05-07) Zusammenfassung	1-4,6



Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen



Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen

A Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

E älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

L Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

O Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

P Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

T Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

X Veröffentlichung von besonderer Bedeutung: die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

Y Veröffentlichung von besonderer Bedeutung: die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann nahelegend ist

G Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

3. Mai 2001

Abschließdatum des internationalen Recherchenberichts

17/05/2001

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl.
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Balmer, J-P

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 017, no. 361 (C-1080), 8. Juli 1993 (1993-07-08) & JP 05 051512 A (MITSUI PETROCHEM IND LTD), 2. März 1993 (1993-03-02) Zusammenfassung ---	1-4,6
X	EP 0 964 005 A (BAYER AG ;TEIJIN LTD (JP)) 15. Dezember 1999 (1999-12-15) das ganze Dokument ---	1-4,6
X	EP 0 744 285 A (GRACE W R & CO) 27. November 1996 (1996-11-27) das ganze Dokument ---	1,5,6
X	EP 0 816 068 A (INTERTAPE POLYMER GROUP) 7. Januar 1998 (1998-01-07) das ganze Dokument ---	1,5
X	US 6 027 677 A (OSTAPCHENKO GEORGE JOSEPH ET AL) 22. Februar 2000 (2000-02-22) das ganze Dokument ---	1,5
A	EP 0 485 893 A (HOECHST AG) 20. Mai 1992 (1992-05-20) in der Anmeldung erwähnt das ganze Dokument -----	1-4

INTERNATIONAL RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 01/02012

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
DE 19633641 A	26-02-1998	CN 1227575 A WO 9807768 A EP 0920465 A JP 2000516646 T	01-09-1999 26-02-1998 09-06-1999 12-12-2000
WO 9637528 A	28-11-1996	AU 5855196 A CA 2222017 A EP 0828769 A JP 11505876 T	11-12-1996 28-11-1996 18-03-1998 25-05-1999
JP 03106962 A	07-05-1991	KEINE	
JP 05051512 A	02-03-1993	KEINE	
EP 0964005 A	15-12-1999	JP 2000006181 A JP 2000063425 A	11-01-2000 29-02-2000
EP 0744285 A	27-11-1996	US 5914164 A AT 187685 T CA 2177241 A DE 69513952 D DE 69513952 T	22-06-1999 15-01-2000 25-11-1996 20-01-2000 20-07-2000
EP 0816068 A	07-01-1998	CA 2207673 A	25-12-1997
US 6027677 A	22-02-2000	US 5252642 A US 5216050 A AU 8616991 A CA 2090977 A DE 69114140 D DE 69114140 T EP 0548225 A IE 913194 A JP 6500818 T MX 9101007 A WO 9204412 A AU 8660191 A BR 9106821 A CA 2091185 A CN 1061421 A EP 0548284 A FI 930992 A JP 6504799 T WO 9204413 A US 6025458 A US 5767222 A US 5444113 A US 5556895 A US 5801223 A US 5760118 A US 5834582 A US 5502158 A MX 9100986 A AT 177134 T AU 634723 B BR 8907604 A DE 68928938 D DE 68928938 T	12-10-1993 01-06-1993 30-03-1992 12-03-1992 30-11-1995 30-05-1996 30-06-1993 11-03-1992 27-01-1994 04-05-1992 19-03-1992 30-03-1992 13-07-1993 07-03-1992 27-05-1992 30-06-1993 05-03-1993 02-06-1994 19-03-1992 15-02-2000 16-06-1998 22-08-1995 17-09-1996 01-09-1998 02-06-1998 10-11-1998 26-03-1996 04-05-1992 15-03-1999 04-03-1993 30-07-1991 08-04-1999 30-09-1999

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 01/02012

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
US 6027677 A		DK 50391 A	20-03-1991
		EP 0428620 A	29-05-1991
		HU 64576 A	28-01-1994
		NO 910471 A	08-04-1991
		WO 9001521 A	22-02-1990
		AU 4223889 A	05-03-1990
		CA 1339026 A	25-03-1997
		CN 1050203 A, B	27-03-1991
		CZ 8904777 A	13-01-1993
		ES 2017562 A	16-02-1991
		JP 2725870 B	11-03-1998
		JP 4504731 T	20-08-1992
		NZ 230246 A	28-10-1992
		US 5180765 A	19-01-1993
EP 0485893 A	20-05-1992	AT 165372 T	15-05-1998
		AU 641291 B	16-09-1993
		AU 8777791 A	21-05-1992
		CA 2055397 A	15-05-1992
		CS 9103442 A	16-09-1992
		DE 59108971 D	28-05-1998
		ES 2117632 T	16-08-1998
		HU 59429 A	28-05-1992
		JP 4268312 A	24-09-1992
		KR 230915 B	15-11-1999
		NO 914439 A	15-05-1992
		US 5371158 A	06-12-1994
		ZA 9108990 A	29-07-1992

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☒ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☐ FADED TEXT OR DRAWING
- ☒ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.

THIS PAGE BLANK (USPT)